

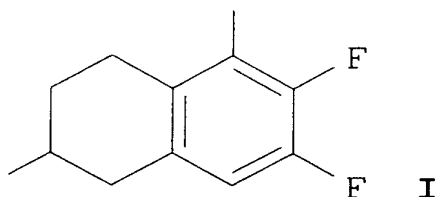
Search Strategy

(Word)(tetrahydronaphthalene) and (Word)(liquid crystal)

130:345132

6,7-difluoro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene derivative and its application in liquid crystalline mixture.

Manero, Javier; Schmidt, Wolfgang; Hornung, Barbara (Hoechst A.-G., Germany). Ger. Offen. DE 19748440 A1 6 May 1999, 22 pp. (German). (Germany). CODEN: GWXXBX. CLASS: ICM: C07D227-04. ICS: C07D247-00; C07D401-12; C07D405-12; C07C043-225; C07C043-205; C07C043-20; C07C069-75; C07F007-08; C09K019-32; C09K019-34; G02F001-13. ICA: C07D521-00; C07D315-00; C07D319-06; C07C069-035; C07C069-62. APPLICATION: DE 1997-19748440 3 Nov 1997. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 74 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes) Section cross-reference(s): 75



The 6,7-difluoro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene deriv. is represented by a general formula  $R^1(A^1M^1)_a(A^2M^2)_bB(M^3A^3)_c(M^4A^4)_dR^2$  [ $B = I$ ;  $R^1, R^2 = H, OCF_3, CF_3, CN, F, Cl, OCHF_2, OCH_2F, CHF_2, CH_2F, C_{1-20}\text{-alkyl}$ ;  $M^{1-4} = COO, OCO, COS, SCO, CSO, CSS, OCS, SCS, CH_2O, OCH_2, CH_2S, SCH_2, CH:CH, C\equiv C, CH_2CH_2COO, OCOCH_2CH_2$ , single bond;  $A^{1-4} = 1,4\text{-phenylene, pyrazine-2,5-diyl, pyridazine-3,6-diyl, pyridine-2,5-diyl, etc.}$ ;  $a, b, c, d = 0, 1$ ]. The mixt. can be used for ferroelec. liq. crystal displays.

第 88115732 號  
初審 (訴願) 引証附件 三  
再審



2

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 48 440 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 48 440.9  
㉔ Anmeldetag: 3. 11. 97  
㉕ Offenlegungstag: 6. 5. 99

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 227/04**

C 07 D 247/00  
C 07 D 401/12  
C 07 D 405/12  
C 07 C 43/225  
C 07 C 43/205  
C 07 C 43/20  
C 07 C 69/75  
C 07 F 7/08  
C 09 K 19/32  
C 09 K 19/34  
G 02 F 1/13

DE 197 48 440 A 1

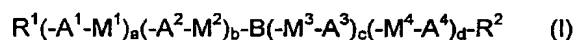
// C07D 521/00, 315/00, 319/06, C07C 69/035, 69/62

㉑ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

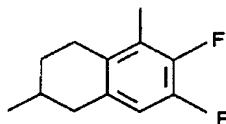
㉒ Erfinder:  
Manero, Javier, Dr., 65835 Liederbach, DE; Schmidt,  
Wolfgang, Dr., 51143 Köln, DE; Hornung, Barbara,  
Dipl.-Ing., 63594 Hasselroth, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen  
⑤7 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate der Formel (I),



wobei  
B



ist und  
 $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)$  und  $(-M^3-A^3)(-M^4-A^4)R^2$  mesogene  
Reste bedeuten,  
eignen sich als Komponenten von, insbesondere ferro-  
elektrischen Flüssigkristallmischungen.

DE 197 48 440 A 1

Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch chirale geneigte smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

- 5 Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

- 10 Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

- 15 Zur Erzielung eines guten Kontrastverhältnisses in elektrooptischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle nötig. Eine gute Orientierung in der  $S_A$  und  $S^*_C$ -Phase läßt sich z. B. erreichen, wenn die Phasenfolge der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet:

Isotrop  $\rightarrow N^* \rightarrow S_A \rightarrow S^*_C$ .

- 20 Voraussetzung ist, daß der Pitch (Ganghöhe der Helix) in der  $N^*$ -Phase sehr groß (größer 10  $\mu\text{m}$ ) oder, noch besser, völlig kompensiert ist (siehe z. B. T. Matsumoto et al., Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, Sept. 30–Okt. 2, 1986, Tokyo, Japan, S. 468–470; M. Murakami et al., ibid. S. 344–S. 347). Dies erreicht man z. B., indem man zu der chiralen Flüssigkristallmischung, die in der  $N^*$ -Phase z. B. eine linksdrehende Helix aufweist, einen oder mehrere optisch aktive Dotierstoffe, die eine rechtsdrehende Helix induzieren, in solchen Mengen hinzugibt, daß die Helix kompensiert wird.

Für die Verwendung des SSFLCD-Effektes (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display) von Clark und Lagerwall zur einheitlichen, planaren Orientierung ist ferner Voraussetzung, daß der Pitch in der smektischen  $C^*$ -Phase wesentlich größer ist als die Dicke des Anzeigeelementes (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983, 94, 213 und 1984, 114, 151).

- 30 Die optische Schaltzeit  $\tau$  [µs] ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme, die möglichst kurz sein soll, hängt von der Rotationsviskosität des Systems  $\gamma$  [mPa · s], der spontanen Polarisation  $P_s$  [nC/cm<sup>2</sup>] und der elektrischen Feldstärke  $E$  [V/m] ab nach der Beziehung

$$35 \quad \tau \sim \frac{\gamma}{P_s \cdot E}$$

- Da die Feldstärke  $E$  durch den Elektrodenabstand im elektrooptischen Bauteil und durch die angelegte Spannung festgelegt ist, muß das ferroelektrische Anzeigemedium niedrigviskos sein und eine hohe spontane Polarisation aufweisen, damit eine kurze Schaltzeit erreicht wird.

Schließlich wird neben thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine kleine optische Anisotropie  $\Delta n$  und eine geringe positive oder vorzugsweise negative dielektrische Anisotropie  $\Delta\epsilon$  verlangt (siehe z. B. S.T. Lagerwall et al., "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays" SID Symposium, Oct. Meeting 1985, San Diego, Ca, USA).

- 45 Die Gesamtheit dieser Forderungen ist nur mit Mischungen aus mehreren Komponenten zu erfüllen. Als Basis (oder Matrix) dienen dabei bevorzugt Verbindungen, die möglichst selbst bereits die gewünschte Phasenfolge  $I \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow S_C$  aufweisen. Weitere Komponenten der Mischung werden oftmals zur Schmelzpunktniedrigung und zur Verbreiterung der  $S_C$ - und meist auch  $N$ -Phase, zum Induzieren der optischen Aktivität, zur Pitch-Kompensation und zur Anpassung der optischen und dielektrischen Anisotropie zugesetzt, wobei aber beispielsweise die Rotationsviskosität möglichst nicht vergrößert werden soll.

- Ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen lassen sich auch durch Nutzung des DHF (Distorted Helix Formation)-Effektes oder des PSFLCD-Effektes (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short Pitch Bistable Ferroelectric Effect genannt) betreiben. Der DHF-Effekt wurde von B.I. Ostrovski in Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Oxford/Budapest 1980, 469ff. beschrieben, der PSFLCD-Effekt ist in DE-A 39 20 625 bzw. EP-A 0 405 346 beschrieben. Zur Nutzung dieser Effekte wird im Gegensatz zum SSFLCD-Effekt ein flüssigkristallines Material mit einem kurzen  $S_C$ -Pitch benötigt.

3,4-Difluor-tetralin-Derivate zur Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind beispielsweise aus der DE-A 195 22 145 bekannt.

- Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert. Dieses u. a. auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

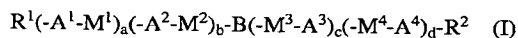
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verbindungen bereitzustellen, die in flüssigkristallinen Mischungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Mischungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, das 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate der Formel (I) in besonderer Weise zum Einsatz in Flüssigkristallmischungen geeignet sind.

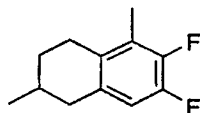
6,7-Difluor-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on ist beispielsweise aus Synth. Commun. 1991, 21, 981-7 bekannt, eine

Eignung dieses Moleküls oder seiner Derivate als Teil einer Komponente von Flüssigkristallmischungen läßt sich daraus jedoch nicht ableiten.

Gegenstand der Erfindung sind daher 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate der Formel (I),

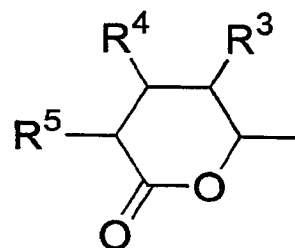
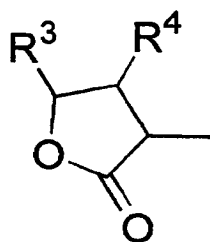
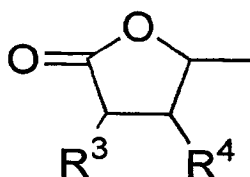
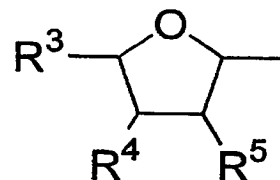
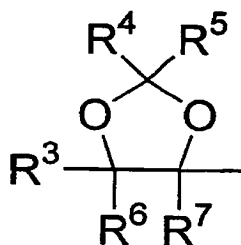
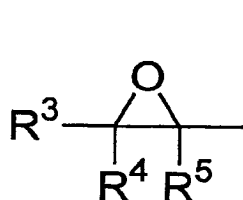


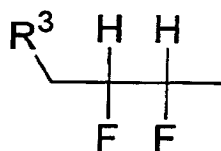
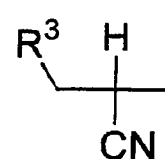
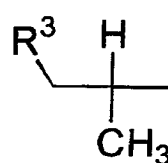
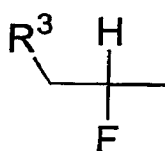
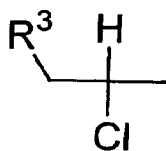
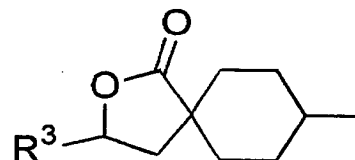
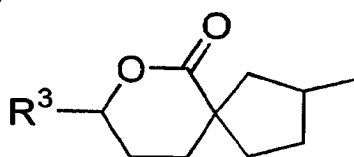
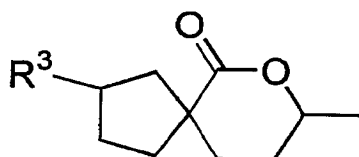
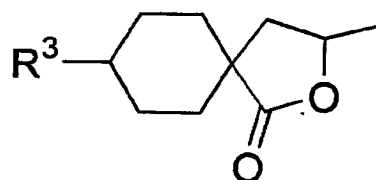
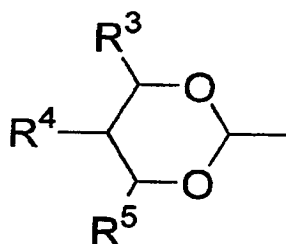
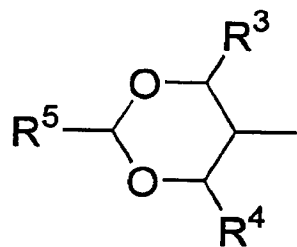
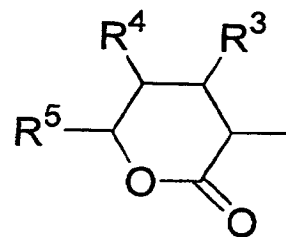
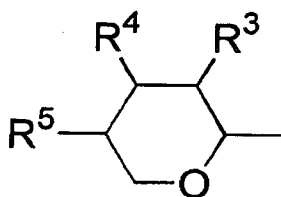
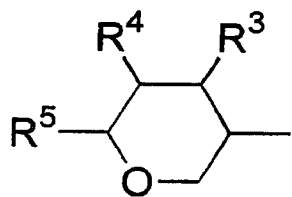
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:  
die Gruppe B ist



$R^1, R^2$  sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,  $-OCF_3$ ,  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-OCHF_2$ ,  $-OCH_2F$ ,  $-CHF_2$  oder  $-CH_2F$
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-O-$  oder  $-Si(CH_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ , Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenyl, 1,4-Cyclohexyl oder 1,3-Cyclopentyl ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
  - b4) die terminale  $CH_3$ -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:





mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  Wasserstoff,  $-\text{OCF}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OCHF}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CHF}_2$  oder  $-\text{CH}_2\text{F}$  ist;  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ersetzt sein können,

c)  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  zusammen auch  $-(\text{CH}_2)_4-$  oder  $-(\text{CH}_2)_5-$ , wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

$\text{M}^1, \text{M}^2, \text{M}^3, \text{M}^4$  sind gleich oder verschieden  $\text{CO-O-}, -\text{O-CO-}, -\text{CO-S-}, -\text{S-CO-}, -\text{CS-O-}, -\text{CS-S-}, -\text{O-CS-}, -\text{S-CS-}, -\text{CH}_2\text{-O-}, -\text{O-CH}_2-, -\text{CH}_2\text{-S-}, -\text{S-CH}_2-, -\text{CH}=\text{CH-}, -\text{C}\equiv\text{C-}, -\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-}, -\text{O-CO-CH}_2\text{-CH}_2-$  oder eine Einfachbindung;  $\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3, \text{A}^4$  sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder  $\text{CH}_3$  und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl; a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier, vorzugsweise mindestens zwei, fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel (I) flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen Zumischmengen die dielektrische Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) in Richtung auf höhere negative Werte zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich besonders für den Einsatz in nematischen und smektischen Flüssigkristallmischungen, im Falle von nematischen Mischungen besonders für "Active Matrix Displays" (AM-LCD) (siehe z. B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-22, SID International Symposium 1997, B. B. Bahadur, Liquid Crystal Applications and Uses, Vol 1, p. 410, World Scientific Publishing, 1990, E. Lüder, Recent Progress of AM LCD's, Proceedings of the 15th international Display Research Conference, 1995, p. 9-12) und "in-plane-switching Displays" (IPS-LCD), im Falle von smektischen Flüssigkristallmischungen für ECB-Displays (Electric Controlled Birefringence), für elektrokline Displays und chirale geneigt smektische (ferroelektrischen) Displays. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere zur Verwendung in FLC-Mischungen für ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtungen, die im Inverse-Mode betrieben werden, geeignet.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

$\text{R}^1, \text{R}^2$  sind bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff,

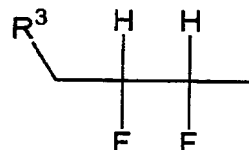
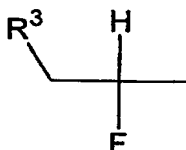
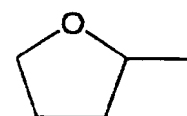
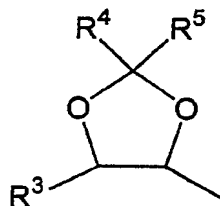
b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O oder  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  ersetzt sein können und/oder

b2) eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  Wasserstoff ist.  
 $R^1$ ,  $R^2$  sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff,

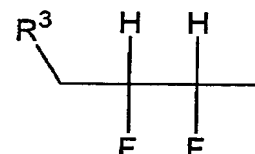
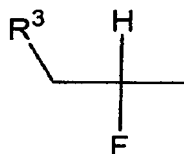
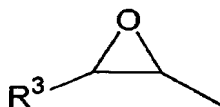
b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

b2) eine  $CH_2$ -Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale  $CH_3$ -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  Wasserstoff ist.  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  sind bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei

b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder

b2) eine  $CH_2$ -Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann,

c)  $R^4$  und  $R^5$  zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei

b1) eine nicht terminale  $CH_2$ -Gruppe durch -O- ersetzt sein kann und/oder

c)  $R^4$  und  $R^5$  zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

$M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ ,  $M^4$  sind bevorzugt gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-, -O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder eine Einfachbindung.

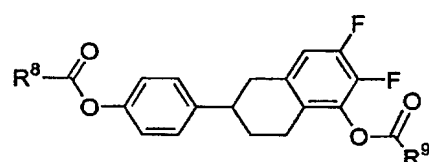
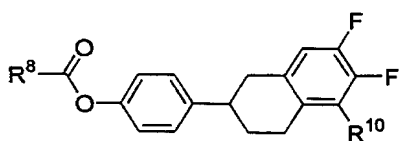
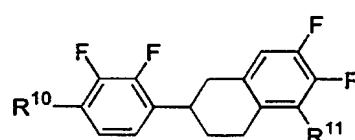
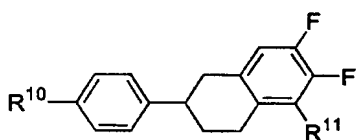
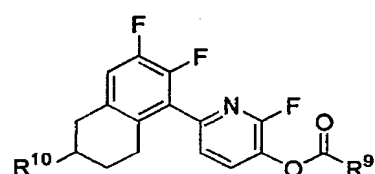
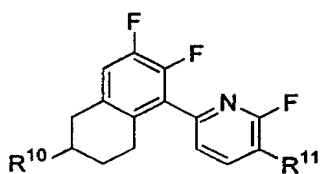
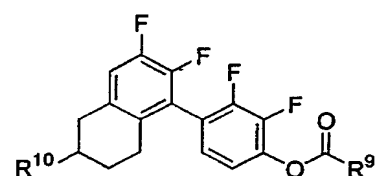
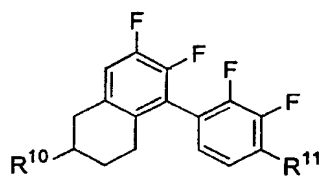
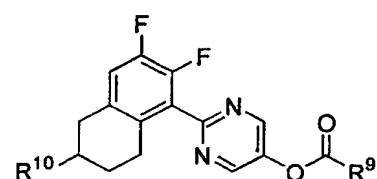
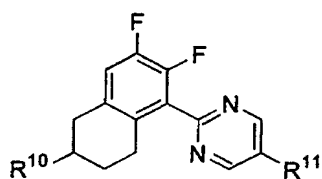
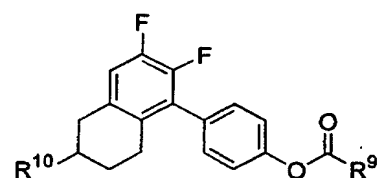
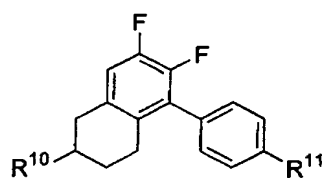
M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>- oder eine Einfachbindung.

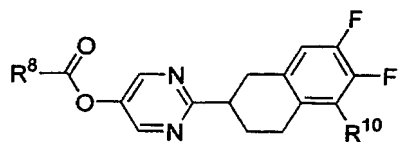
A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind bevorzugt gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann oder Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können.

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können.

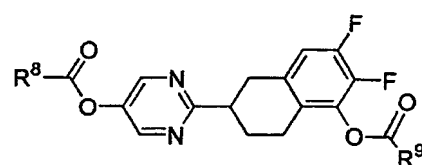
Ganz besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (Ia) bis (It):



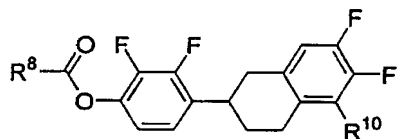




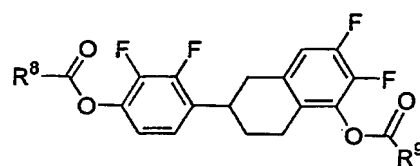
(Im)



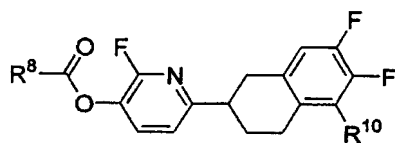
(In)



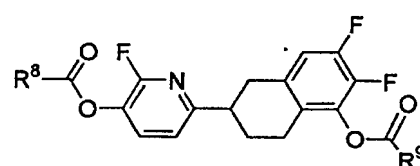
(Io)



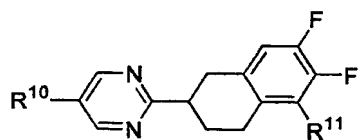
(Ip)



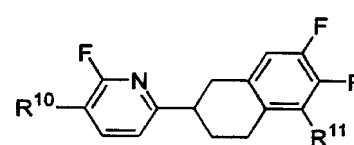
(Iq)



(Ir)



(Is)



(It)

wobei  $R^8$ ,  $R^9$ , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten.

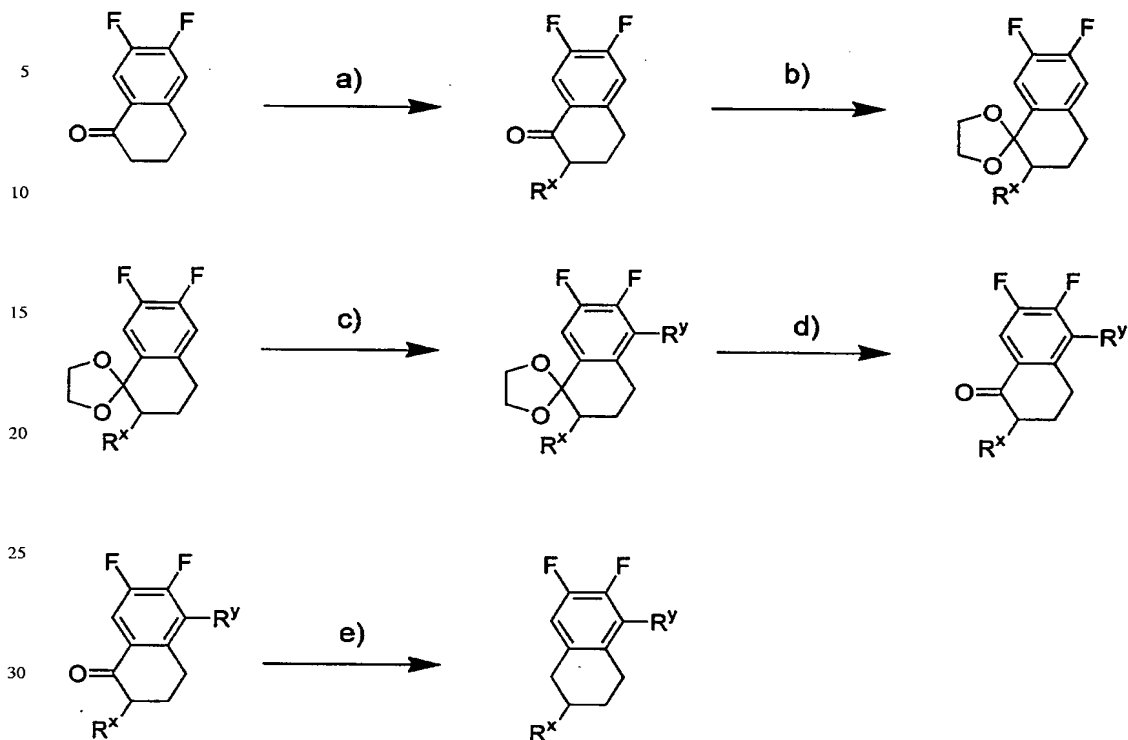
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Beispielhaft sind in den folgenden Schemata Synthesewege für die Synthese von 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-derivaten und weiter zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei auch andere Verfahren denkbar und möglich sind.

Schema 1



- a) analog: Rec. Chem. Prog., 1968, 28, 99;  
 b) analog: Chem. Ber., 1992, 1865;  
 c) analog: Liquid Crystals., 1996, 21, 279;  
 d) analog: Chem. Ber., 1992, 1865;  
 e) analog: Org. Prep. Proc. Int., 1980, 12, 13.

Die Gruppe  $R^x$  ist gleich der Gruppierung  $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)_b$ - oder eine geeignete, gegebenenfalls geschützte Vorstufe hiervon, die in späteren Schritten nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden in diese Gruppierung überführt werden kann. Die Gruppe  $R^y$  ist gleich der Gruppierung  $(-M^3-A^3)_c(-M^4-A^4)_d-R^2$  oder eine geeignete, gegebenenfalls geschützte Vorstufe hiervon, die in späteren Schritten nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden in diese Gruppierung überführt werden kann. Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Beispielsweise sei verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 94, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Cyclohexylen und 1,4-Phenylgruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; EP-A 309 514 für Verbindungen mit (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl-Gruppen; WO-A 92/16500 für Naphthalin-2,6-diyl-Gruppen; K. Seto et al, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 1988, 56 für Dioxaborinan-2,5-diyl-Gruppen.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise auch in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E.C. Taylor (Herausgeber).

Dioxanderivate werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Benzol oder Toluol, und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester erhältlich.

Verbindungen, worin ein aromatischer Ring durch mindestens ein F-Atom substituiert ist, können auch aus den ent-

sprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom, z. B. nach den Methoden von Balz und Schiemann, erhalten werden.

Was die Verknüpfung der Ringsysteme miteinander angeht, sei beispielsweise verwiesen auf:

N. Miyaura, T. Yanagai und A. Suzuki in *Synthetic Communications* 11 (1981), 513-519, DE-C 39 30 663, M.J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in *Tetrahedron Letters* 28 (1987) 5093; G.W. Gray in *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 1989, 2041 und *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 172 (1989) 165, 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO-A 89/12039; WO-A 89/03821; EP-A 0 354 434 und EP-A 0 694 530 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten; DE-A 32 01 721 für Verbindungen mit  $-CH_2CH_2-$ -Brückengliedern und Koji Seto et al. in *Liquid Crystals* 8 (1990) 861-870 für Verbindungen mit  $-C \equiv C-$ -Brückengliedern.

Ester der Formel (I) können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten), nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) oder analog DE-A 44 27 198 erhalten werden. Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z. B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls, wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether, wie Diethylether, Di-nbutylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone, wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide, wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Ether der Formel (I) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, Alkylsulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid, oder auch mit einem Überschuss an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°C.

Was die Synthese spezieller Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angeht, sei zusätzlich beispielsweise verwiesen auf

EP-A 0 355 008 für Verbindungen mit siliziumhaltigen Seitenketten,  
EP-A 0 292 954 für optisch aktive Verbindungen mit Oxiranestereinheit,  
EP-A 0 263 437 für optisch aktive Verbindungen mit Oxiranethereinheit,  
EP-A 0 361 272 für optisch aktive Verbindungen mit Dioxolanestereinheit,  
EP-A 0 351 746 für optisch aktive Verbindungen mit Dioxolanethereinheit,  
US 5,051,506 für optisch aktive Verbindungen mit 2,3-Difluoralkyloxy-Einheit,  
US 4,798,680 für optisch aktive Verbindungen mit 2-Fluoralkyloxy-Einheit,  
US 4,855,429 für optisch aktive Verbindungen mit  $\alpha$ -Chlorcarbonsäure-Einheit,  
EP-A 0 552 658 für Verbindungen mit Cyclohexylpropionsäureresten,  
EP-A 0 318 423 für Verbindungen mit Cyclopropylgruppen in der Seitenkette.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektischen und nematischen, besonders bevorzugt ferroelektrischen.

Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, die im Inverse-Mode betrieben werden.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektische und nematische, besonders bevorzugt ferroelektrische und antiferroelektrische, insbesondere ferroelektrische, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen smektischen oder nematischen Flüssigkristallmischungen eignen sich vorzugsweise für den Einsatz in elektrooptischen Displays, im Falle von nematischen Mischungen besonders für "Active Matrix Displays" und "In-planeswitching Displays" (IPS-LCD), im Falle von smektischen Flüssigkristallmischungen für ECB-Displays (Electrically Controlled Birefringence), für elektrokline Displays und chirale geneigt smektische (ferroelektrische oder antiferroelektrische) Displays.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. Dazu gehören z. B.:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO-A 86/06401 und US-4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054 beschrieben,
- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,

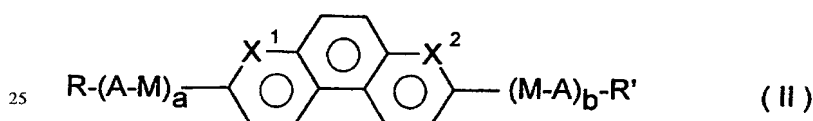
- Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben, und
- Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben.

5 Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

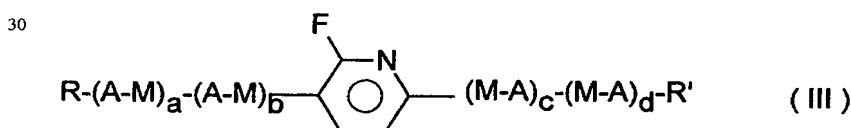
- optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
- 10 - optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben,
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben, und
- 15 - optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007, EP-A 0 428 720 und US-5,051,506 beschrieben.

Geeignete weitere Mischungskomponenten sind insbesondere in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP 96/03154 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

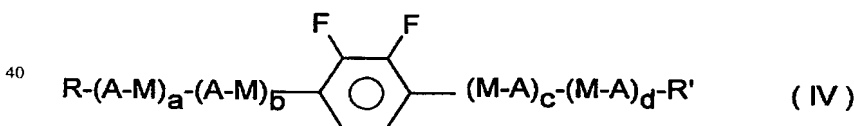
20 Bevorzugte weitere Komponenten von FLC-Mischungen, die im Inverse-Mode eingesetzt werden, sind: Phenanthrenderivate der Formel (II),



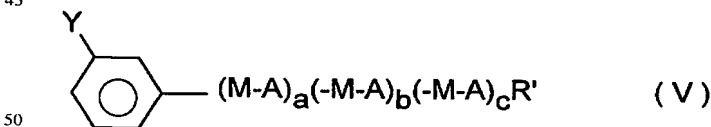
Fluorpyridine der Formel (III),



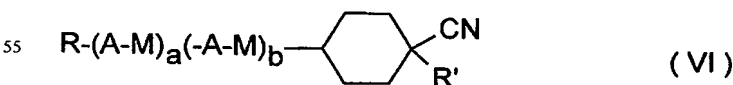
35 Difluorphenylenderivate der Formel (IV),



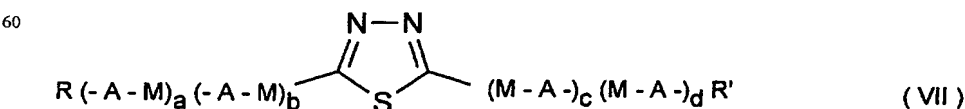
45 Metasubstituierte aromatische Verbindungen der Formel (V),



4-Cyanocyclohexyle der Formel (VI),



1,3,4-Thiadiazole der Formel (VII),



65 wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander CH, CF oder N;

Y ist F, CF<sub>3</sub> oder R;

R, R' haben, gleich oder verschieden, unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> in Formel (I);

A, M haben, gleich oder verschieden, unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) und a, b, c, d sind gleich, oder verschieden, unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß die Verbindungen nicht mehr als vier Ringsysteme enthalten dürfen und, mit Ausnahme der Formel (II), mindestens zwei Ringsysteme enthalten müssen.

Die Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

Ferner sind die Mischungen für Feldbehandlung, d. h. zum Betrieb in der Quasi-Bookshelf-Geometrie (QBG) (siehe z. B. H. Rieger et al., SID 91 Digest (Anaheim) 1991, 396) geeignet.

Die erfindungsgemäßen ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen eignen sich insbesondere zum Betrieb im sogenannten Inverse- oder  $\tau V_{(\min)}$ -Mode (siehe z. B.: J. C. Jones, M. J. Towler, J. R. Hughes, Displays 1993, 14, Nr. 2, 86-93; M. Koden, Ferroelectrics 1996, 179, 121-129).

Flüssigkristalline Mischungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sind besonders für die Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen (Displays) geeignet. Diese Displays sind üblicherweise so aufgebaut, daß eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungs-scheibe (z. B. aus Glas) sind. Darüber hinaus können sie Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdis-plays dünne Farbfilterschichten enthalten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch-nichtlineare Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien be-schrieben (siehe z. B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, vorzugsweise eine smek-tische oder nematische, insbesondere eine ferroelektrische, enthaltend eine Flüssigkristallmischung, die eine oder meh-rere Verbindungen der Formel (I) enthält.

Bei Vorrichtungen, die eine nematische Flüssigkristallmischung enthalten sind "Active Matrix Displays" und "In-plane-switching Displays" (IPS-LCD) bevorzugt.

Bei Vorrichtungen, die eine smektische Flüssigkristallmischung enthalten, sind ECB-Displays (Electrically Controlled Birefringence), elektrokline Displays und chirale geneigt smektische (ferroelektrische oder antiferroelektrische) Dis-plays bevorzugt.

Solche Vorrichtungen können beispielsweise als Computerdisplays oder in Chipkarten Anwendung finden.

Vorzugsweise wird eine erfindungsgemäße ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung im Normal- oder In-verse-Mode betrieben.

Durch Multiplexansteuerung betriebene ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtungen können unter ande-rem auf zwei unterschiedliche Weisen betrieben werden, die sogenannte normale (Normal-Mode) oder die sogenannte in-verse (Inverse Mode auch  $\tau V_{(\min)}$ -Mode). Der Unterschied zwischen beiden liegt im Ansteuerschema und in den ver-schiedenen Anforderungen an den dielektrischen Tensor des FLC-Materials, d. h. der FLC-Mischung. Einen Überblick geben z. B. J. C. Jones et al. in Displays 1993, 14, Nr. 2, 86-93 im folgenden als "Jones" bezeichnet, und M. Koden in Ferroelectrics 1996, 179, 121-129, sowie die dort aufgeführte Literatur.

Die Schaltcharakteristika einer FLC-Vorrichtung können im allgemeinen durch ein Diagramm dargestellt werden, bei dem die Treiberspannung (V) horizontal und die Breite der Ansteuerpulse ( $\tau$ , Zeit) vertikal aufgetragen sind (siehe z. B. Jones, Abb. 4, 8, 10 und 11).

Eine Schaltkurve wird experimentell bestimmt und teilt die  $V\tau$ -Fläche in einen schaltenden- und einen nicht schalten-den Bereich. Üblicherweise verkürzt sich bei Erhöhung der Spannung die Pulsbreite. Dieses Verhalten kennzeichnet den sogenannten Normal-Mode (siehe z. B. Jones, Abb. 4).

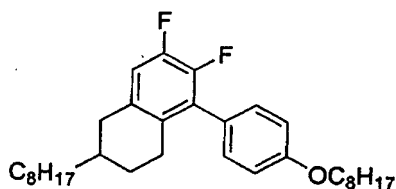
Bei geeigneten Materialien weist die  $V\tau$ -Kurve jedoch ein Minimum auf (bei der Spannung  $V_{(\min)}$ ), wie z. B. bei Jones in den Abb. 8, 10 und 11 zu sehen. Dieses Minimum kommt durch Überlagerung von dielektrischer und ferroelektrischer Verdrillung zustande. FLC-Vorrichtungen werden im Inverse-Mode betrieben, wenn die Summe der Zeilen- und Spalten-Treiberspannung im Arbeitstemperaturbereich höher als das Minimum auf der  $V\tau$ -Kurve sind, d. h.  $V_{(\text{Zeile})} + V_{(\text{Spalte})} > V_{(\min)}$ .

In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

#### Beispiel 1

##### 6,7-Difluor-2-octyl-5-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

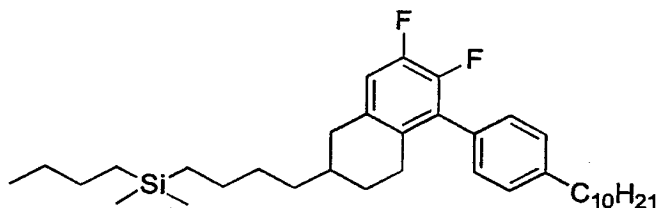


Aus 6,7-Difluor-5-(4-hydroxy-phenyl)-2-octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese

nach Williamson.

## Beispiel 2

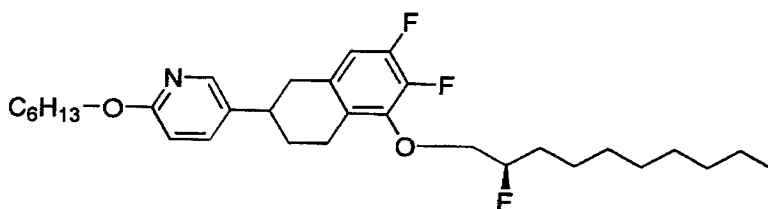
2-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-5-(4-decyl-phenyl)-6,7-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



Aus 6-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-2,3-difluor-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-boronsäure und 4-Bromdecylbenzol mittels Suzuki-Kopplung.

## Beispiel 3

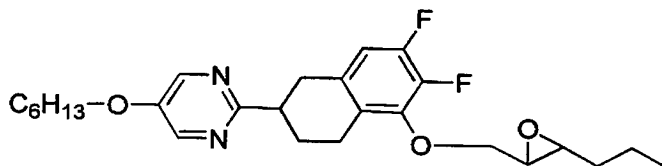
6,7-Difluor-5-(2-fluor-decyloxy)-2-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



Aus 6,7-Difluor-2-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-5-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 2-(S)-Fluordecyl-1-ol mittels Mitsunobu-Reaktion.

## Beispiel 4

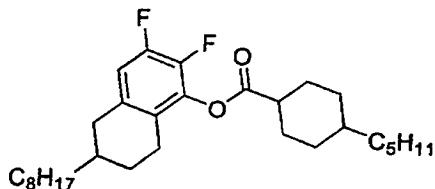
6,7-Difluor-2-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-5-(3-propyl-oxiranylmethoxy)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



Aus 6,7-Difluor-2-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-5-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin und (3-Propyloxiranyl)methanol mittels Mitsunobu-Reaktion.

## Beispiel 5

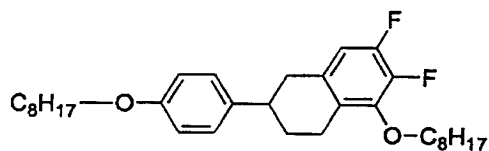
4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-2,3-difluor-6-octyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-yl-ester



Aus 6,7-Difluor-5-hydroxy-2-octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 4-Pentylcyclohexancarbonsäure mittels DCC-Veresterung

## Beispiel 6

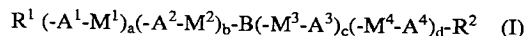
6,7-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



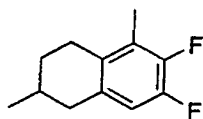
Aus 6,7-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

## Patentansprüche

1. 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivat der Formel (I),



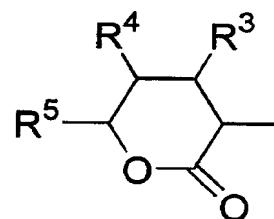
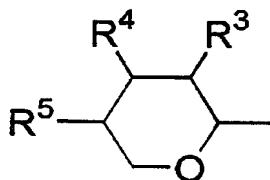
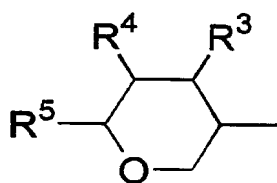
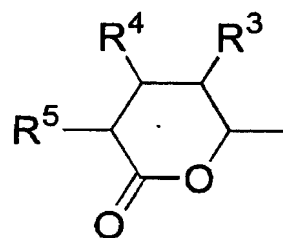
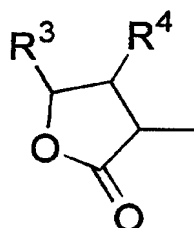
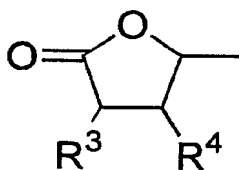
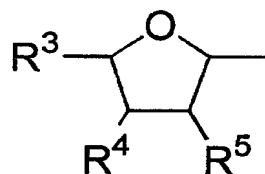
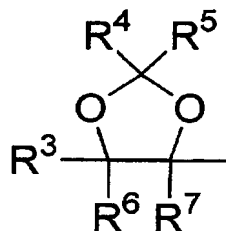
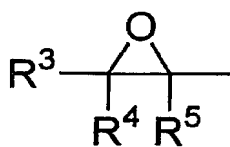
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:  
die Gruppe B ist

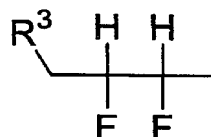
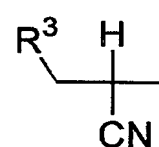
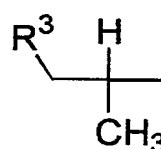
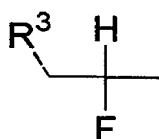
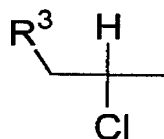
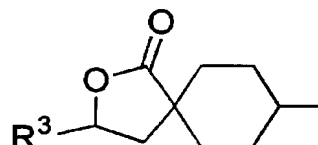
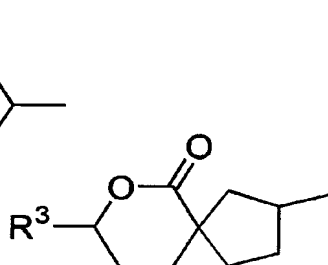
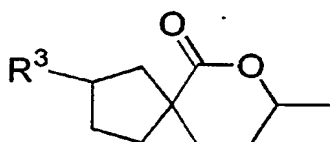
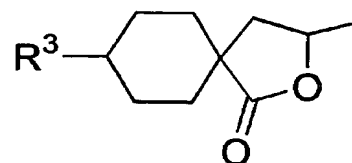
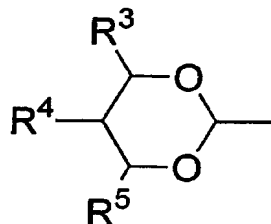
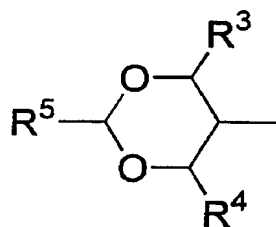


$R^1, R^2$  sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,  $-OCF_3$ ,  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-OCHF_2$ ,  $-OCH_2F$ ,  $-CHF_2$  oder  $-CH_2F$
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-O-$  oder  $-Si(CH_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ , Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
  - b4) die terminale  $CH_3$ -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:







mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  Wasserstoff,  $-OCF_3$ ,  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-OCHF_2$ ,  $-OCH_2F$ ,  $-CHF_2$  oder  $-CH_2F$  ist;

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder zwei  $CH_2$ -Gruppen durch  $-CH=CH-$  ersetzt sein können,

c)  $R^4$  und  $R^5$  zusammen auch  $-(CH_2)_4-$  oder  $-(CH_2)_5-$ , wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

$M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ ,  $M^4$  sind gleich oder verschieden  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CS-O-$ ,  $-CS-S-$ ,  $-O-CS-$ ,  $-S-CS-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-S-$ ,  $-S-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH_2-CH_2-CO-O-$ ,  $-O-CO-CH_2-CH_2-$  oder eine Einfachbindung;

$A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder

CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl;

a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

2. 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivat gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff,

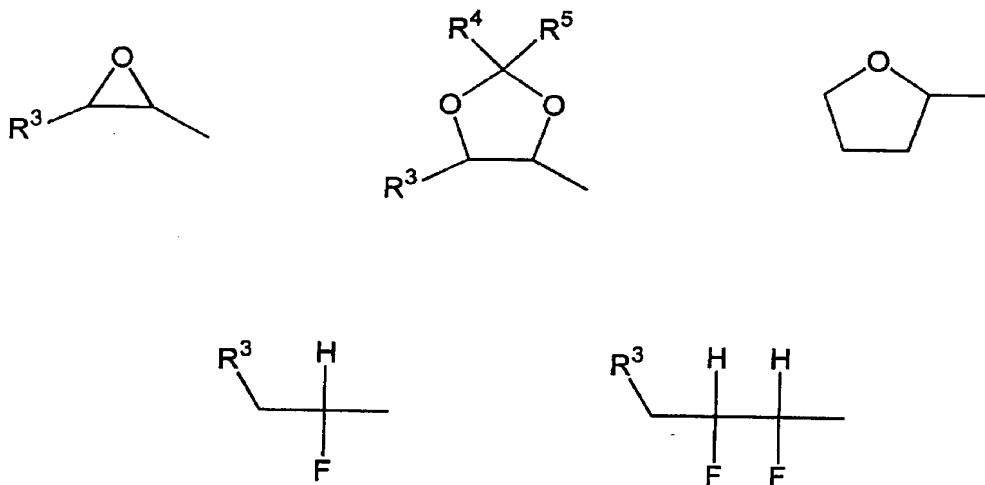
b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

b2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale CH<sub>3</sub>-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



mit der Maßgabe, daß höchstens einer der beiden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff sein kann;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei

b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder

b2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann,

c) R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

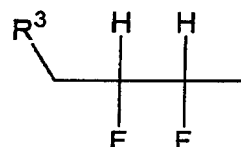
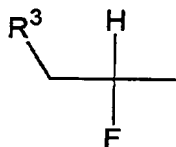
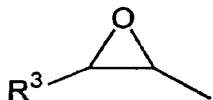
M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-, -O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder eine Einfachbindung;

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann oder 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;

a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

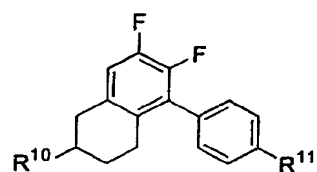
3. 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivat gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:  
 $R^1, R^2$  sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$  oder  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
  - b4) die terminale  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

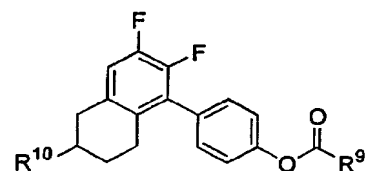


mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste  $R^1, R^2$  Wasserstoff sein kann;  
 $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  sind gleich oder verschieden

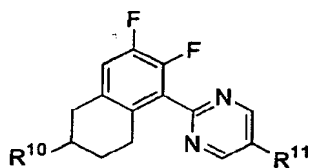
- a) Wasserstoff
  - b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
    - b1) eine nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{O}-$  ersetzt sein kann und/oder
    - c)  $R^4$  und  $R^5$  zusammen auch  $-(\text{CH}_2)_4-$  oder  $-(\text{CH}_2)_5-$ , wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;
  - $M^1, M^2, M^3, M^4$  sind gleich oder verschieden  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  oder eine Einfachbindung;
  - $A^1, A^2, A^3, A^4$  sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder  $\text{CH}_3$  und/oder F ersetzt sein können;
  - a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.
4. 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, ausgewählt aus der Gruppe (Ia)–(It):



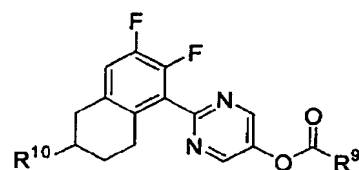
(Ia)



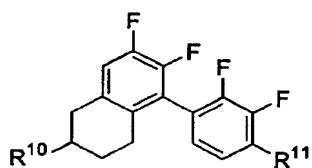
(Ib)



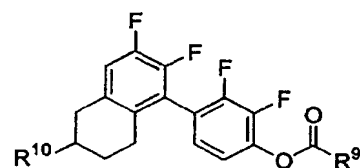
(Ic)



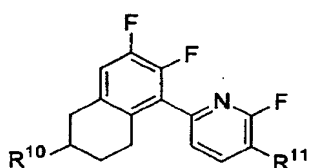
(Id)



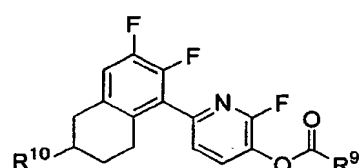
(Ie)



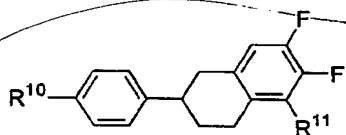
(If)



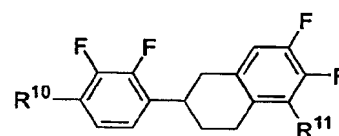
(Ig)



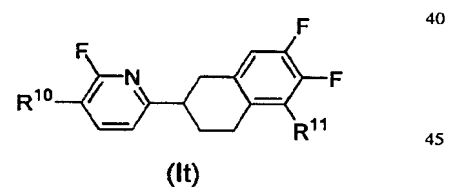
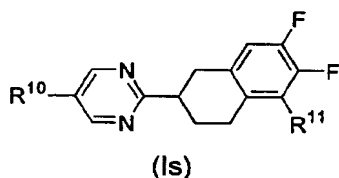
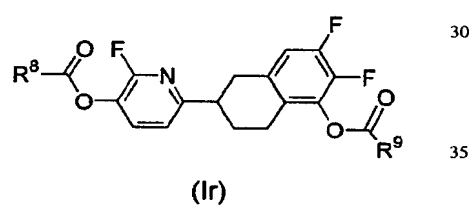
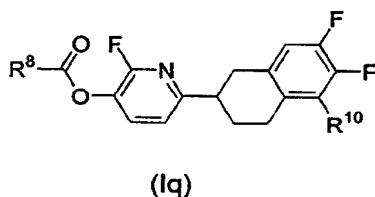
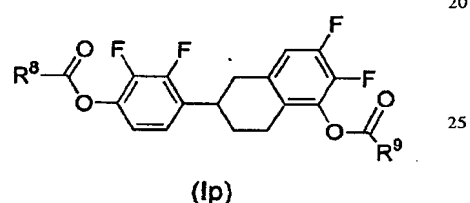
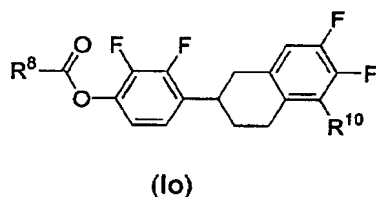
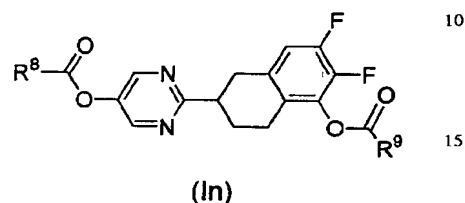
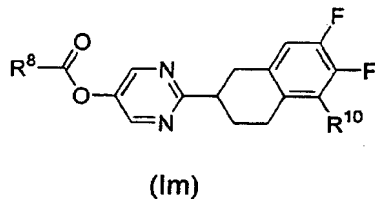
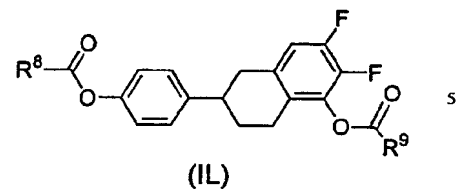
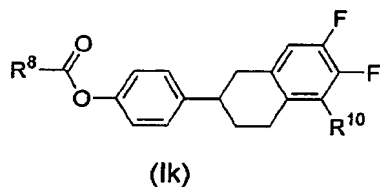
(Ih)



(Ii)



(Ij)



wobei  $R^8$ ,  $R^9$  gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen sind, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können.

5. Verwendung von 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivaten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Komponenten flüssigkristalliner Mischungen.

6. Flüssigkristallmischung, enthaltend ein oder mehrere 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

7. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferroelektrisch ist.

8. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 80 Gew.-% an einem oder mehreren 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivaten der Formel (I) enthält.

9. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 7 oder 8.

10. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im  $V_{min}$ -Mode betrieben wird.

- Leerseite -